

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/3492, 5/49, 5/10, 5/20, C08L 67/02</p>		<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/17720</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. April 1998 (30.04.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05705</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Oktober 1997 (16.10.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 43 280.4 21. Oktober 1996 (21.10.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE)</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KLATT, Martin [DE/DE]; Beethovenstrasse 5, D-68165 Mannheim (DE). GAREISS, Brigitte [DE/DE]; Am Zollstock 18, D-67271 Oberstürzen (DE). YAMAMOTO, Motonori [JP/DE]; Lassallestrasse 6, D-68199 Mannheim (DE). FISCH, Herbert [DE/DE]; In der Eselsweide 8, D-67157 Wachenheim (DE). NAM, Michael [DE/DE]; Sonnenstrasse 19, D-67063 Ludwigshafen (DE). HEITZ, Thomas [DE/DE]; Lessingstrasse 15, D-67125 Darmstadt-Schauernheim (DE). LEUTNER, Bernd [DE/DE]; Taunusstrasse 17, D-67227 Frankenthal (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE)</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: FLAME-PROOF MOULDING COMPOUNDS</p> <p>(54) Bezeichnung: FLAMMGESCHÜTZTE FORMMASSEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns thermoplastic shaping compounds containing: A) between 30 and 96 wt.% of a polyester; B) between 1 and 30 wt.% melamine cyanurate; C) between 1 and 30 wt.% of at least one phosphorated flame-proofing agent; D) between 0.01 and 5 wt.% of at least one ester of amide of saturated or unsaturated aliphatic carboxylic acids with between 10 and 40 carbon atoms with aliphatic saturated alcohols or amines with between 2 and 40 carbon atoms; and E) between 0 and 60 wt.% of further additives and processing aids. The total of the weight percentages of compounds A) to E) is 100 %.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 30 bis 96 Gew.-% eines Polyesters, B) 1 bis 30 Gew.-% Melamincyanurat, C) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flammenschutzmittels, D) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen, E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, wobei die Summe der Gewichtsprozenten der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	RP	Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CR	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun	KR	Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänen		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Flammgeschützte Formmassen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 30 bis 96 Gew.-% eines Polyesters

10 B) 1 bis 30 Gew.-% Melamincyanurat

C) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flamm-
schutzmittels,

15 D) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättig-
ter oder ungesättigter aliphatischer Carbo-
säuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphati-
schen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit
2 bis 40 C-Atomen

20

E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungs-
hilfsmittel,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E)
25 100 % ergibt.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungs-
gemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Form-
körpern sowie die hierbei erhältlichen Formkörper jeglicher Art.

30

Es besteht ein zunehmendes Marktinteresse für halogenfrei flamm-
geschützte Polyester. Wesentliche Anforderungen an das Flamm-
schutzmittel sind: helle Eigenfarbe, ausreichende Temperatur-
stabilität für die Einarbeitung in Thermoplaste, sowie dessen

35 Wirksamkeit in verstärktem und unverstärktem Polymer (sog. Dach-
effekt bei Glasfasern).

Dabei sollte der Brandtest gemäß UL 94 mit V-0 bestanden werden.

40 Neben den halogenhaltigen Systemen kommen in Thermoplasten im
Prinzip vier halogenfreie FR-Systeme zum Einsatz:

- Anorganische Flammenschutzmittel, die um Wirksamkeit zu zeigen,
in hohen Mengen eingesetzt werden müssen.

45

- Stickstoffhaltige FR-Systeme, wie Melamincyanurat, das eine eingeschränkte Wirksamkeit in Thermoplasten z.B. Polyamid zeigt. In verstärktem Polyamid ist es nur in Verbindung mit verkürzten Glasfasern wirksam. In Polyestern ist Melamin-
5 cyanurat nicht wirksam.
- Phosphorhaltige FR-Systeme, die in Polyestern allgemein nicht wirksam sind.
- 10 - Phosphor/Stickstoff-haltige FR-Systeme, wie z.B. Ammonium-polyphosphate oder Melaminphosphate, die für Thermoplaste, die bei Temperaturen über 200°C verarbeitet werden, keine ausreichende Thermostabilität besitzen.
- 15 Aus der JP-A 03/281 652 sind Polyalkylenterephthalate bekannt, welche Melamincyanurat und Glasfasern enthalten sowie ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel. Diese Formmassen enthalten Derivate der Phosphorsäure wie Phosphorsäureester (Wertigkeitsstufe +5), welche bei thermischer Belastung zum "Ausblühen" neigen.
20 Diese Nachteile zeigen sich auch für die Kombination von Melamincyanurat mit Resorcinol-bis-(diphenylphosphat), welche aus der JP-A 05/070 671 bekannt ist.
- 25 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, flammgeschützte Polyesterformmassen zur Verfügung zu stellen, welche gemäß UL 94 die Klassifizierung V-0 erzielen und den Glühdraht-
30 test bestehen. Dabei sollte der Formbelag minimiert werden, d.h. ein sog. Ausblühen der Flammenschutzmittel sollte möglichst unterbunden werden. Weiterhin sollen die mechanischen Eigenschaften weitestgehend erhalten bleiben.

Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unter-
35 ansprüchen zu entnehmen.

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 30 bis 96, bevorzugt 40 bis 93 und insbesondere 50 bis 85 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters.
40 Allgemein werden Polyester auf Basis von aromatischen Dicarbon-
säuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxy-
verbindung verwendet.

45 Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogenen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecanedisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren er- setzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt.

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 70 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C)).

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylenendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylenendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT). Der Anteil des Polyethylenterephthalates be-

trägt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

Derartige erfindungsgemäße Formmassen zeigen sehr gute Flamm-
schutzeigenschaften und bessere mechanische Eigenschaften.

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET ge-
nannt) in Mischung mit Polyalkylenphthalaten wie PBT einzu-
setzen.

10

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um
Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Ver-
arbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung,
Anfahrtware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder
Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
- 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunst-
stoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher
gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem
dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mine-
ralwasser, Softdrinks und Säfte.

25 Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form
von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate
nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmol-
zen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die
Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungs-
schritte erleichtert.

30 Sowohl granulierte als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate
können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm,
vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

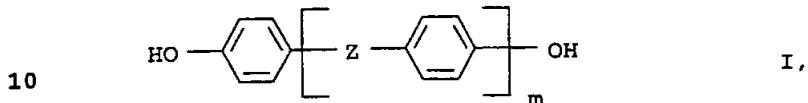
35 Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyester bei der Ver-
arbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Re-
zyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung
beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.

40 Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die
sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxy-
verbindungen ableiten.

45 Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den
Polyalkylenphthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt
werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis

95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

5 Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel I



in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen I können an den Phenylengruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

20 Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

Dihydroxydiphenyl,
 Di-(hydroxyphenyl) alkan,
 25 Di-(hydroxyphenyl) cycloalkan,
 Di-(hydroxyphenyl) sulfid,
 Di-(hydroxyphenyl) ether,
 Di-(hydroxyphenyl) keton,
 di-(hydroxyphenyl) sulfoxid,
 30 α, α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
 Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol
 Resorcin und
 Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte
 Derivate genannt.

35 Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,
 2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
 40 α, α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
 2,2-Di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

45 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
 2,2-Di(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,

1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
3,4'-Dihydroxybenzophenon,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan oder deren
5 Mischungen bevorzugt.

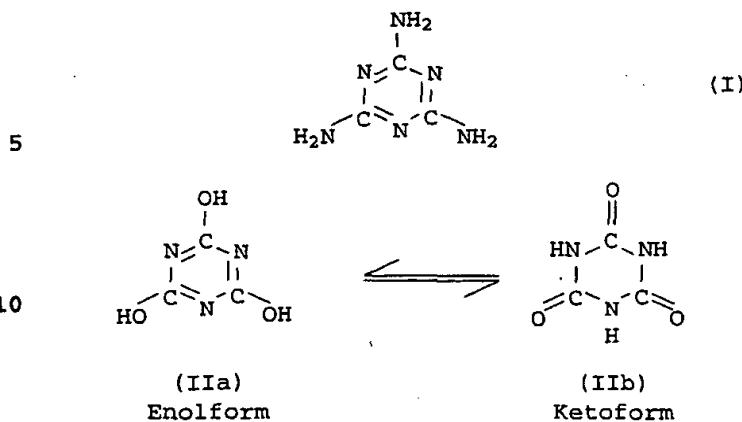
Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylen-terephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

Unter Polyestern im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen auch Polycarbonate verstanden werden, die durch Polymerisation von aromatischen Dihydroxyverbindungen, insbesondere Bis-(4-hydroxy-15 phenyl)2,2-propan (Bisphenol A) oder dessen Derivaten, z.B. mit Phosgen erhältlich sind. Entsprechende Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben sowie größtenteils auch im Handel erhältlich. Die Menge der Polycarbonate beträgt bis zu 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-%
20 der Komponente (A).

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, 25 beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, und insbesondere 5 30 bis 20 Gew.-% Melamincyanurat als Flammeschutzmittel.

Das gemäß der Erfindung (Komponente B) verwendete Melamincyanurat ist ein Reaktionsprodukt aus vorzugsweise äquimolaren Mengen von Melamin (Formel I) und Cyanursäure bzw. Isocyanursäure 35 (Formeln IIa und IIb)



15

Man erhält es z.B. durch Umsetzung von wässrigen Lösungen der Ausgangsverbindungen bei 90 bis 100°C. Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einer mittleren Korngröße d_{50} von 1,5 - 7 μm .

20

Geeignete Flammenschutzmittel C) sind in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten in Mengen von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 25 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtge- wicht der Komponenten A) bis E).

25

Bei der Komponente C) handelt es sich um organische und anorganische Phosphor enthaltende Verbindungen, in denen der Phosphor die Wertigkeitsstufe -3 bis +5 besitzt. Unter der Wertigkeitsstufe soll der Begriff "Oxidationsstufe" verstanden werden, wie er im 30 Lehrbuch der Anorganischen Chemie von A.F. Hollemann und E. Wi-berg, Walter des Gruyter und Co. (1964, 57. bis 70. Auflage), Seite 166 bis 177, wiedergegeben ist. Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufen -3 bis +5 leiten sich von Phosphin (-3), Di-phosphin (-2), Phosphinoxid (-1), elementarem Phosphor (+0), hy- 35 pophosphoriger Säure (+1), phosphoriger Säure (+3), Hypodiphosp-horsäure (+4) und Phosphorsäure (+5) ab.

Aus der großen Zahl von phosphorhaltigen Verbindungen seien nur einige Beispiele erwähnt.

40

Beispiele für Phosphorverbindungen der Phosphin-Klasse, die die Wertigkeitsstufe -3 aufweisen, sind aromatische Phosphine, wie Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Trinonylphosphin, Trinaphthylphosphin u.a.. Besonders geeignet ist Triphenylphosphin.

45

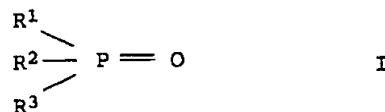
Beispiele für Phosphorverbindungen der Diphosphinklasse, die die Wertigkeitsstufe -2 aufweisen, sind Tetraphenyldiphosphin, Tetranaphthyldiphosphin u.a.. Besonders geeignet ist Tetranaphthyldiphosphin.

5

Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufe -1 leiten sich vom Phosphinoxid ab.

Geeignet sind Phosphinoxide der allgemeinen Formel I

10



15

wobei R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten.

20

Beispiele für Phosphinoxide sind Triphenylphosphinoxid, Tritolylphosphinoxid, Trisnonylphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-butyl)-phosphinoxid, Tris-(n-hexyl)-phosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid, Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid, Benzylbis-(cyclohexyl)-phosphinoxid, Benzylbisphenylphosphinoxid, Phenylbis-(n-hexyl)-phosphinoxid. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Triphenyl-phosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid und Tris-(n-octyl)-phosphinoxid.

Ebenso geeignet ist Triphenylphosphinsulfid und dessen wie oben beschriebene Derivate der Phosphinoxide.

30

Phosphor der Wertigkeitsstufe +0 ist der elementare Phosphor. In Frage kommen roter und schwarzer Phosphor. Bevorzugt ist roter Phosphor.

35

Phosphorverbindungen der "Oxidationsstufe" +1 sind z.B. Hypophosphite. Sie können Salzcharakter haben oder rein organischer Natur sein. Beispiele sind Calciumhypophosphit und Magnesiumhypophosphit, daneben auch Doppelhypophosphite oder komplexe Hypophosphite, oder organische Hypophosphite, wie Cellulosehypophosphite, Ester der hypophosphorigen Säuren mit Diolen, wie z.B. von 1,10-Dodecyldiol. Auch substituierte Phosphinsäuren und deren Anhydride, wie z.B. Diphenylphosphinsäure, können eingesetzt werden. Des weiteren kommen in Frage Di-p-Tolylphosphinsäure, Di-Kresylphosphinsäureanhydrid, Es kommen aber auch Verbindungen wie Hydrochinon-, Ethylenglykol-, Propylenglykol-bis(diphenylphosphinsäure)ester u.a. in Frage. Ferner sind geeignet Aryl(Alkyl)phosphinsäureamide, wie z.B. Diphenylphosphinsäure-di-

methylamid und Sulfonamidoaryl(alkyl)phosphinsäurederivate, wie z.B. p-Tolylsulfonamidodiphenylphosphinsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Hydrochinon- und Ethylenglykol-bis-(diphenylphosphinsäure)ester und das Bisdiphenylphosphinat des Hydrochinons.

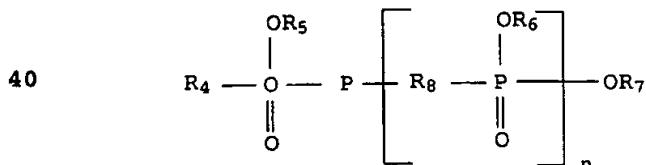
5

Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +3 leiten sich von der phosphorigen Säure ab. Geeignet sind cyclische Phosphonate, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten. Ferner ist Phosphor der Wertigkeitsstufe +3 in Triaryl(alkyl)phosphiten, wie z.B. Triphenylphosphit, Tris(4-decylphenyl)phosphit, Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit oder Phenyl-didecylphosphit u.a. enthalten. Es kommen aber auch Diphosphite, wie z.B. Propylenglykol-1,2-bis(diphosphit) oder cyclische Phosphite, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten, in Frage.

Besonders bevorzugt werden Methylneopentylglycolphosphonat und -phosphit sowie Dimethylpentaerythritdiphosphonat und -phosphit.

20 Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +4 kommen vor allem Hypodiphosphate, wie z.B. Tetraphenylhypodiphosphat oder Bisneopentylhypodiphosphat in Betracht.

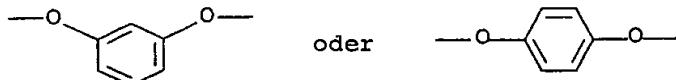
25 Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +5 kommen vor allem alkyl- und arylsubstituierte Phosphate in Betracht. Beispiele sind Phenylbisdodecylphosphat, Phenylethylhydrogenphosphat, Phenyl-bis(3,5,5-trimethylhexyl)phosphat, Ethyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldi(tolyl)phosphat, Diphenylhydrogenphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-p-tolylphosphat, Tritolylphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-phenylphosphat, Di(nonyl)phenylphosphat, Phenylmethylhydrogenphosphat, Di(dodecyl)-p-tolylphosphat, p-Tolyl-bis(2,5,5-trimethylhexyl)phosphat oder 2-Ethylhexyldiphenylphosphat. Besonders geeignet sind Phosphorverbindungen, bei denen jeder Rest ein Aryloxi-Rest ist. Ganz besonders geeignet ist Triphenylphosphat und Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) und dessen kernsubstituierten Derivate der allgemeinen Formel



45 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R₄-R₇ ein aromatischer Rest mit 6 bis 20 C-Atomen, bevorzugt ein Phenylrest, welcher mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt Methyl, substituiert sein kann,

5 R₈ ein zweiwertiges Phenol, bevorzugt



10

und n = 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 5.

Des weiteren können auch cyclische Phosphate eingesetzt werden.
15 Besonders geeignet ist hierbei Diphenylpentaerythritdiphosphat und Phenylneopentylphosphat.

Außer den oben angeführten niedermolekularen Phosphorverbindungen kommen noch oligomere und polymere Phosphorverbindungen in Frage.

20 Solche polymeren, halogenfreien organischen Phosphorverbindungen mit Phosphor in der Polymerkette entstehen beispielsweise bei der Herstellung von pentacyclischen, ungesättigten Phosphindihalogenniden, wie es beispielsweise in der DE-A 20 36 173 beschrieben 25 ist. Das Molekulargewicht gemessen durch Dampfdruckosmometrie in Dimethylformamid, der Polyphospholinoxide soll im Bereich von 500 bis 7.000, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 2.000 liegen.

Der Phosphor besitzt hierbei die Oxidationsstufe -1.

30 Ferner können anorganische Koordinationspolymere von Aryl(Aryl)-phosphinsäuren wie z.B. Poly- β -natrium(I)-methylphenylphosphinat eingesetzt werden. Ihre Herstellung wird in DE-A 31 40 520 angegeben. Der Phosphor besitzt die Oxidationszahl +1.

35 Weiterhin können solche halogenfreien polymeren Phosphorverbindungen durch die Reaktion eines Phosphonsäurechlorids, wie z.B. Phenyl-, Methyl-, Propyl-, Styryl- und Vinylphosphonsäuredichlorid mit bifunktionellen Phenolen, wie z.B. Hydrochinon, Resorcin, 40 2,3,5-Trimethylhydrochinon, Bisphenol-A, Tetramethylbisphenol-A entstehen.

Weitere halogenfreie polymere Phosphorverbindungen, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, werden durch 45 Reaktion von Phosphoroxidtrichlorid oder Phosphorsäureesterdichloriden mit einem Gemisch aus mono-, bi- und trifunktionellen Phenolen und anderen Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen her-

gestellt (vgl. Houben-Weyl-Müller, Thieme-Verlag Stuttgart, Organische Phosphorverbindungen Teil II (1963)). Ferner können polymere Phosphonate durch Umesterungsreaktionen von Phosphonsäureestern mit bifunktionellen Phenolen (vgl. DE-A 29 25 208) oder 5 durch Reaktionen von Phosphonsäureestern mit Diaminen oder Diamiden oder Hydraziden (vgl. US-PS 4 403 075) hergestellt werden. In Frage kommt aber auch das anorganische Poly(ammoniumphosphat).

Es können auch oligomere Pentaerythritphosphite, -phosphate und 10 -phosphonate gemäß EP-B 8 486, z.B. Mobil Antibleaze® 19 (eingetragenes Warenzeichen der Firma Mobil Oil) verwendet werden.

Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% 15 mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen.

20 Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

25 Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

30 Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder 35 Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetraestearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder 40 Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitenungshilfsmittel enthalten.

Übliche Zusatzstoffe E) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

5

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäure-ester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, 15 "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomerer vorgestellt.

20

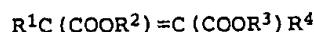
Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

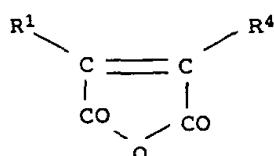
Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Iso-35 propenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Ge-40 samtgewicht des Kautschuks.

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymeren des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch 10 in den Kautschuk eingebaut

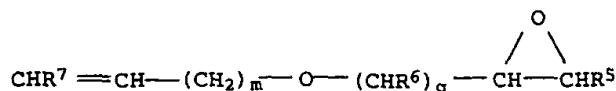


15



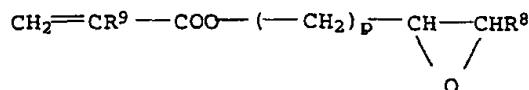
(II)

20



(III)

25



(IV)

30

wobei R¹ bis R⁹ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

35

Vorzugsweise bedeuten die Reste R¹ bis R⁹ Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

40

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Bu-tylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und

45

werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 5 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

10

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

15

0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

20 Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

25

Die vorstehend beschriebenen Ethylenopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

30

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

35

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflußt.

Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylthernen und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmetha-

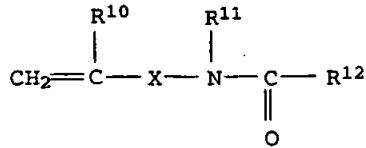
crylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

10 Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, *p*-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, 20 Emulsionspolymerivate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel

25



30

eingeführt werden können.

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

35

R¹⁰ Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe.

R¹¹ Wasserstoff, eine C₁- bis C₈-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

40

R¹² Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkyl-, eine C₆- bis C₁₂-Aryl-
gruppe oder -OR¹³

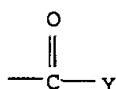
R^{13} eine C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe, die gege

45 benenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

45 R¹³ eine C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₁₂-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

X eine chemische Bindung, eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆-C₁₂-Arylengruppe oder

5



Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

10

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Ppropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und 15 substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

20 Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

25

Ferner können auch sogenannten ppropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise 30 werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgeppropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise 35 mit den Ppropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgeppropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Ppropfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche ppropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch un-45 gesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt

es eine Vielzahl weiterer geeigneter ppropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

5 Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

10 Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Ppropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

15	Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
20	I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
25	II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
30	III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
35	IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
40	V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

35 Diese Ppropfpolymerisate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymer in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzähmodifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende 40 Blend-Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich. ABS/ASA-Mischungen mit Polycarbonaten sind unter dem Warenzeichen Terblend® (BASF AG) im Handel erhältlich.

45 Anstelle von Ppropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren

eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

5 Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Propfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten
 10 Copolymeren und Copolymeren von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

15

Silikonkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

20

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

25

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 % eingesetzt werden.

30

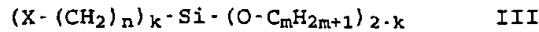
Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

35

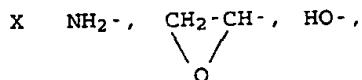
Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

40

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel
 III



45 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



5 n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4
 m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2
 k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan,
 10 Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyl-
 triethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als
 Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05
 15 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-%
 (bezogen auf D) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

20 Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der
 Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem
 nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger
 Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein
 L/D- (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevor-
 25 zugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann
 gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen
 vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt
 erforderlich.

30 Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin,
 Wollastonit, Talcum und Kreide genannt.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen
 Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren,
 35 Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung
 durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbe-
 mittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichma-
 cher usw. enthalten.

40 Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren
 sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochi-
 none, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene
 substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in
 Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der
 45 thermoplastischen Formmassen genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

5

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalo-cyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

10

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminium-oxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

15

Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt langkettige Fett-säuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) sowie Amidderivate (z.B. Ethylen-bis-stearylamin) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, ge-sättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlen-wasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

25

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylen mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

30

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluor-ethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copo-lymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomerer. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

10

Nach einer bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis D) sowie gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe E) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter 15 Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich 20 durch gute mechanische Eigenschaften und gute Flammeschutzeigenschaften bei gleichzeitig bestandenem Glühdrahttest aus. Die Verarbeitung erfolgt weitestgehend ohne Veränderung der Polymermatrix und der Formbelag wird stark reduziert. Sie eignen sich 25 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich. Diese Anwendungen sind insbesondere Lampenteile wie Lampenfassungen und -halterungen, Stecker und Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse für Kondensatoren oder Schaltschütze sowie Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren.

30

Beispiele 1 bis 10 und Vergleichsbeispiele 1* bis 6*

Komponente A): Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg 35 (Ultradur® B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1:1-Mischung bei 25°C.

Komponente B: Melamincyanurat

40 Komponente C:

C1 Triphenylphosphinoxid
C2 Triphenylphosphat
C3 Resorcinol-bis(diphenylphosphat)

45 Komponente D: Pentaerythrittetraestearat

Komponente E: Schnittglasfaser mit einer Dicke von 10 µm
(epoxisilanisierte Schichte).

Die Komponenten A) bis E) wurden auf einem Zweischnellenextruder
5 bei 250 bis 260°C abgemischt und in ein Wasserbad extrudiert. Nach
Granulierung und Trocknung wurden auf einer Spritzgußmaschine
Prüfkörper gespritzt und geprüft.

Der Brandtest erfolgte nach UL 94 an 1/16-Zoll-Prüfkörpern mit
10 üblicher Konditionierung. Die Migrationsneigung wurde am Stab
nach Lagerung visuell untersucht durch Vergleich mit ungelagertem
Stab.

Die Prüfung der Stabilität bei erhöhten Gebrauchstemperaturen
15 wurde wie folgt durchgeführt: Es wurden Formteile (Plättchen
60x60x2 mm, ca. 11 g) gespritzt. Jeweils ein Formteil wurde auf
der Analysenwaage abgewogen und in einer Aluminiumschale im
Trockenschrank unter Vakuum auf die angegebene Temperatur aufge-
heizt.

20 Nach der jeweiligen Lagerzeit (7 oder 3 Tage) wurden die unter
Vakuum abgekühlten Proben auf der Analysenwaage zurückgewogen und
der Gewichtsverlust bestimmt.

25 Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der
Messungen sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Tabelle 1

30	Beispiel	Zusammensetzung in Gew.-%	UL 94 1/16"	Migration bei Lagerung 7 Tage, 120°C
	1	39,5A, 15B, 20C1, 0,5D 25E	VO	nein
35	1* ..	40A, 15B, 20C1, 25E	VO	ja
	2	39,5A, 15B, 20C2, 0,5D 25E	VO	nein
	2*	40A, 15B, 20C2, 25E	VO	ja
	3	39,5A, 15B, 20C3, 0,5D 25E	VO	nein
40	3* ..	40A, 15B, 20C3, 25E	VO	ja

*) zum Vergleich

Tabelle 2

Bsp.	4*	5	6	5*	7	8	6*	9	10
5	A	45,00	44,77	44,77	45,00	44,77	44,77	45,00	44,77
	B	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
	D	-	0,23	0,53	-	0,23	0,53	-	0,23
	C1	15,00	15,00	15,00					
10	C2				15,00	15,00	15,00		
	C3							15,00	15,00
	E	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Gewichtsverlust (%) nach Lagerung									
15	3d/120°C	0,94	0,81	0,77	0,24	0,19	0,20	0,12	0,12
	3d/150°C	6,73	5,71	5,23	4,06	2,21	0,35	0,33	0,28
									0,17

Beispiele 11 bis 23

20 Komponente A1: Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl (VZ) von 130 ml/g und einem Carboxylengruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol, 1:1-Mischung bei 25°C).

25 Komponente A2a: Polyethylenterephthalat (PET) mit einer VZ von 76 ml/g.

Komponente A2b: PET Post Industrial Rezyklat in Form von 30 Zylindergranulat. Die Viskositätszahl (ISO 1628-5, Phenol/1,2-Dichlorbenzol 1/1) war 81 ml/g, die Restfeuchte nach Vortrocknen betrug 0,02 %.

Komponente A2c: Polycarbonat mit einer VZ von 64 ml/g, gemessen 35 in Phenol/Dichlorbenzol (1:1) (Lexan® 161 der Firma General Electric Plastics).

Komponente B: Melamincyanurat

40 Komponente C/1: Resorcinol-bis(diphenylphosphat)

Komponente C/2: Calciumhypophosphit

Komponente D: Pentaerythrittetraestearat

45

Komponente E: Schnittglasfaser mit einer Dicke von 10 µm (epoxisierte Schlichte).

Die Komponenten A) bis E) wurden in einem Zweischnellenextruder 5 bei 250 bis 260°C abgemischt und in ein Wasserbad extrudiert. Nach Granulierung und Trocknung wurden auf einer Spritzgußmaschine Prüfkörper gespritzt und geprüft.

Für den Brandtest wurden Stäbe abgespritzt und nach üblicher Kon- 10 ditionierung entsprechend UL 94 geprüft. Der Glühdrahttest er- folgte an Plättchen 60/60 mm mit 1 und 3 mm Dicke. Geprüft wurde bei 960°C Drahttemperatur.

Der E-Modul wurde gemäß DIN 527 ebenso wie die Bruchspannung be- 15 stimmt. Die Schlagzähigkeit wurde gemäß ISO 179/1eU gemessen.

Die Ergebnisse der Messungen und die Zusammensetzungen der Form- massen sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

20 Tabelle 3

Beispiel	11	12	13	14	15
A1	49,7	39,7	39,7	39,7	29,7
25 A2a	-	10	-	-	20
A2b	-	-	10	-	-
A2c	-	-	-	10	-
B	10	10	10	10	10
30 C/1	10	10	10	10	10
D	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
E	30	30	30	30	30
E-Modul	6800	7800	7700	7800	8900
35 Bruch- spannung	84	91	90	103	109
Schlagz.	44	45	46	48	49
UL 94, 1,6 mm	n.k.	V2	V2	V2	V2
40 960°C 1/3 mm	-/+	+/+	+/+	+/+	+/+

versuch	16	17	18	19	20	21
A1	44,7	34,7	34,7	34,7	34,7	24,7
A2a	-	10	-	-	-	10
5 A2b	-	-	10	-	-	-
A2c	-	-	-	10	-	-
B	10	10	10	10	10	10
C/1	15	15	15	15	20	20
10 D	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
E	30	30	30	30	30	30
E-Modul [MPa]	6600	7700	7800	7900	6300	7200
Bruchspannung [kJ/m ²]	84	91	90	87	72	72
15 Schlagzähigk.	44	45	46	57	35	33
UL 94, 1,6 mm	n.k.	V2	V2	V2	V2	V0
960°C 1/3 mm	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-

20 n.k.: nicht klassifiziert

Versuch	22	23
A1	49,7	29,7
A2a	-	20
25 B	10	10
C/2	10	10
D	0,3	0,3
E	30	30
E-Modul [MPa]	12200	12600
30 Bruchspannung [kJ/m ²]	113	118
UL 94 1,6 mm	V1	V1
960°C 1/3 mm	+/-	+/-

35

40

45

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

5

A) 30 bis 96 Gew.-% eines Polyesters

B) 1 bis 30 Gew.-% Melamincyanurat

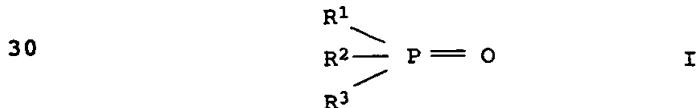
10 C) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flamm-
schutzmittels,

D) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids ge-
sättigter oder ungesättigter aliphati-
15 scher Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Ato-
men mit aliphatischen gesättigten Alko-
holen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen

E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungs-
20 hilfsmittel,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis
E) 100 % ergibt.

25 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend als
Flammschutzmittel C) mindestens ein Phosphinoxid der allge-
meinen Formel I



35 wobei R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-,
Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen be-
deuten.

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in
40 denen die Komponente C) aus Triphenylphosphinoxid, Triphenyl-
phosphinsulfid, Triphenylphosphat, Resorcinol-bis(diphenyl-
phosphat) oder Triphenylphosphin oder deren Mischungen aufge-
baut ist.

4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, ent-
45 haltend 1 bis 40 Gew.-% eines faserförmigen Füllstoffes als
Komponente E).

5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente D) Pentaerythrittrastearat ist.
- 5 6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente A) aus einer Mischung aus Polyethylen-terephthalat und Polybutylenterephthalat besteht.
- 10 7. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 6, in denen der Anteil des Polyethylenterephthalates in der Mischung 10 bis 30 Gew.-% beträgt.
- 15 8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 6 oder 7, in denen das Polyethylenterephthalat aus einem Rezyklat mit einem Restfeuchtegehalt von 0,01 bis 0,7 % besteht.
- 20 9. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, zur Herstellung von Fasern Folien und Formkörpern.
- 20 10. Formkörper erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/05705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/3492 C08K5/49 C08K5/10 C08K5/20 C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 250 291 A (BIP CHEMS. LTD) 3 June 1992 see page 7; claims 1,6,10; example 2 & WO 92 09653 A (BIP) see page 7 ---	1,4,5
A	EP 0 661 342 A (KANEGAFUCHI) 5 July 1995 see page 11, line 28 - line 36; claims 1,2,4,6,8; examples 1,5,COMP3; table 1 --- -/-	1,3

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 January 1998	09/02/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl; Fax: (+31-70) 340-3018	Authorized officer Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/05705

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 485 (C-1248), 9 September 1994</p> <p>& JP 06 157880 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD; OTHERS: 01), 7 June 1994, see abstract</p> <p>& DATABASE WPI Section Ch, Week 9427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 94-222163 "Poly:alkylene terephthalate type flame retarding compsn. -" see abstract</p> <p>-----</p>	1,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 97/05705

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2250291 A	03-06-92	WO	9209653 A	11-06-92
EP 661342 A	05-07-95	JP	7196843 A	01-08-95
		CA	2139158 A	29-06-95
		US	5684071 A	04-11-97
		JP	7233311 A	05-09-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05705

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/3492 C08K5/49 C08K5/10 C08K5/20 C08L67/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 250 291 A (BIP CHEMS. LTD) 3.Juni 1992 siehe Seite 7; Ansprüche 1,6,10; Beispiel 2 & WO 92 09653 A (BIP) siehe Seite 7 ---	1,4,5
A	EP 0 661 342 A (KANEKA FUCHI) 5.Juli 1995 siehe Seite 11, Zeile 28 - Zeile 36; Ansprüche 1,2,4,6,8; Beispiele 1,5,COMP3; Tabelle 1 ---	1,3 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

28.Januar 1998

09/02/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05705

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 485 (C-1248), 9.September 1994</p> <p>& JP 06 157880 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD; OTHERS: 01), 7.Juni 1994, siehe Zusammenfassung</p> <p>& DATABASE WPI Section Ch, Week 9427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 94-222163 "Poly:alkylene terephthalate type flame retarding compsn. -" siehe Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1,6
2		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intell. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05705

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2250291 A	03-06-92	WO 9209653 A	11-06-92
EP 661342 A	05-07-95	JP 7196843 A	01-08-95
		CA 2139158 A	29-06-95
		US 5684071 A	04-11-97
		JP 7233311 A	05-09-95